Ueber die

# isomeren Malontoluidsäuren

und daraus darstellbare

# Chinolinderivate.

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

**Hohen philosophischen Facultät**

der

Universität Rostock

eingereicht

von

**Richard Hoffmann**
aus Goldberg i. Schlesien.

**Rostock.**
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1885.

Referent: Professor Dr. **Jacobsen.**

Seinen theuren Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0104

In neuerer Zeit hat sich das Interesse der Chemiker vielfach den Alkaloiden zugewandt, jener Klasse von Körpern, die als wirksames Princip vieler Arzneistoffe pflanzlichen Ursprungs längst bekannt waren, über deren Constitution wir aber noch verhältnissmässig wenig wissen.

Denn wenn auch stetig der Hände immer mehrere werden, welche sich mit der Erforschung dieses interessanten Theils der organischen Chemie beschäftigen, wenn auch die Constitution einiger Alkaloide bereits bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt erscheint, ich erinnere beispielsweise an das Coniin, über welches in jüngster Zeit Hofmann unsere Kenntniss bedeutend erweitert hat, wenn es auch Ladenburg gelungen ist eines derselben, das Atropin, synthetisch aus seinen Componenten Tropasäure und Tropin darzustellen, genau mit den Eigenschaften begabt, wie das aus der Tollkirsche dargestellte, so wissen wir doch von den meisten derselben nicht mehr als ihre empirische Zusammensetzung, welche auch häufig genug noch nicht sicher feststeht. Man hat weiter gefunden, dass die meisten Pflanzenbasen in näherer oder entfernterer Beziehung zu den Basen der Pyridin- und Chinolin-Reihe stehen und hat in richtiger Würdigung dieser wichtigen Erkenntniss zunächst begonnen Klarheit über die Constitution dieser Basen und ihrer näheren Derivate zu schaffen.

Und dieses kann nur gelingen, wenn möglichst viele directe Abkömmlinge dieser dargestellt und untersucht werden.

Die Hauptaufgabe des Chemikers, der sich mit dem Abbau der Alkaloide beschäftigt, dürfte zur Zeit sein, letztere auf bereits ihrer Constitution nach bekannte Abkömmlinge des Pyridins, Chinolins und deren Homologen zurückzuführen; und da die sichere Kenntniss der chemischen Zusammensetzung in vielen Fällen bedingt ist durch die Synthese, so wächst umgekehrt auch

das Interesse für Abkömmlinge dieser Basen von feststehender Constitution und für Methoden, welche die Darstellung solcher Abkömmlinge gestatten.

Möchte die vorliegende Arbeit dazu beitragen, unser Wissen in dieser Richtung etwas zu bereichern.

---

Gerhardt[1]) fand 1842 beim Erhitzen von Chinin mit Aetzkali und wenig Wasser eine ölartige Base, welcher er gemäss ihrer Entstehung aus Chinin und ihrer öligen Beschaffenheit den Namen Chinolein giebt. Dieselbe erwies sich als sauerstoffhaltig. Bald darauf unterwarf er Cinchonin[2]) derselben Operation und glaubte hierbei dieselbe Base erhalten zu haben, obschon die Analysen auf einen sauerstofffreien Körper deuteten. Für die Zusammensetzung der letzteren Base, für welche der Name Chinolein unter Abänderung in Chinolin beibehalten wurde, stellte Laurent[3]) nach neueren Analysen von Gerhardt die Formel $C_{18}H_7N$ auf, welche der heute noch gebräuchlichen $C_9H_7N$ entspricht. Buttlerow und Wischnegradsky[4]) zeigten vor einigen Jahren, dass Chinin in der That eine sauerstoffhaltige Base $C_{10}H_9NO$ liefere, für welche Königs[5]) später den Namen Chinolidin vorschlägt und welche Skraup[6]) als Paraoxmethylchinolin erkennt, während Cinchonin eine sauerstofffreie Base gebe, das Chinolin.

Chinolin ist auch im Steinkohlentheer enthalten. Hofmann[7]) fand, dass das von Runge aus Steinkohlentheer dargestellte Leucolin identisch sei mit Chinolin; Williams[8]) bestritt dieses, da beide einige, wenn auch geringe Unterschiede aufwiesen, welch' letztere Spalteholz[9]) als auf einer Verunreinigung des Cinchonin-Chinolins mit geringen Mengen von Lepidin beruhend erkannte. Endlich wurde genannte Base von Weidel und

---

[1]) Gerhardt, Annalen Chem.-Pharm. 42, 310.
[2]) Desgleichen 44, 279.
[3]) Laurent, Annalen Chem.-Pharm. 62, 101.
[4]) Buttlerow und Wischnegradsky, Ber. 12, 2094.
[5]) Königs, Stud. über Alkaloide S. 40.
[6]) Skraup, Monatshefte 4, 699.
[7]) Hofmann, Annalen Chem.-Pharm. 47, 37 und 53, 427.
[8]) Williams, Journ. f. pr. Chem. 66, 334.
[9]) Spalteholz, Ber. 16, 1847.

Ciamician[1]) auch im animalischen Theer entdeckt. Seitdem man in neuerer Zeit begonnen hat der Entstehung des Chinolins mehr Aufmerksamkeit zu schenken, ist das Auftreten dieser Base vielfach beobachtet worden, Versuche, auf welche ich später zurückzukommen gedenke.

Eine Hypothese über die Constitution des Chinolins soll zuerst Körner[2]) ausgesprochen haben. Er betrachtete Chinolin als ein Naphtalin, in welchem ein Methin (CH) ersetzt ist durch dreiwerthigen Stickstoff. Wie jenes eine Combination zweier Benzolmoleküle unter Austritt von zwei Atomen Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff darstellt, so bestehe Chinolin aus einem Mol. Benzol mit einem Mol. Pyridin, weniger zwei Atomen Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff.

Sämmtliche bisher gefundene Thatsachen entsprechen der Körner'schen Hypothese über die Constitution des Chinolins vollkommen, so dass dieselbe heute wohl eine fast allgemeine Anerkennung gefunden hat.

Ungleich mannigfaltiger, als beim Naphtalin sind die Isomerieverhältnisse beim Chinolin. Während bei ersterem zwei Monosubstitutionsproducte bekannt sind, und, die Gleichheit der Wasserstoffatome vorausgesetzt, nur existiren können, lässt die Theorie beim Chinolin sieben voraussehen, von denen z. B. beim Methylchinolin bereits sechs erhalten worden sind. Zu unterscheiden sind dieselben als

I. Substitutionsproducte im Benzol- und
II. im Pyridinradical.

Von ersteren existiren der Theorie nach vier Isomere, von denen drei bisher bekannt sind, und sollen dieselben gemäss dem Vorschlag von Skraup in dieser Abhandlung als Ortho-, Meta- und Para-Derivate bezeichnet werden und zwar deshalb, da dieselben aus den Ortho-, Meta- und Para-Toluidinen erhalten wurden. Für das vierte der Theorie nach mögliche Isomere werde ich gemäss dem Vorschlag von Fischer die Vorsatz-Silbe Ana gebrauchen.

Die durch Substitution im Pyridinradical entstehenden Isomeren, von denen drei existiren, sollen nach dem Vorschlage von Baeyer als $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$-Derivate unterschieden werden.

[1]) Weidel und Ciamician, Ber. 13, 65.
[2]) Königs, Stud. über Alkaloide S. 32 Anm.

Das Chinolin vereinigt in sich die Reactionsfähigkeit des Benzols und des Pyridins und sehen wir in seinen Haupteigenschaften bald Eigenschaften des Benzols, bald solche des Pyridins hervortreten.

Gerade so wie Benzol mit Schwefelsäure behandelt eine Benzolsulfonsäure bildet, so erhalten wir aus Chinolin beim Einwirken rauchender Schwefelsäure eine Chinolinsulfonsäure; wie erstere beim Schmelzen mit Kalihydrat Phenol giebt, erhält man aus Chinolinsulfonsäure ein Chinophenol. Aus Chinolinsulfonsäure wurde mittelst des Cyanides eine Chinolinbenzcarbonsäure erhalten, welche der Benzoësäure zu vergleichen ist. Wie letztere mit Kalkhydrat erhitzt Benzol liefert, so liefert die Chinolinbenzcarbonsäure mit Kalk erhitzt Chinolin. Dieselbe Chinolinbenzcarbonsäure wurde aber auch erhalten auf synthetischem Wege aus einer Amidobenzoësäure und wäre hierdurch allein schon der Beweis geführt, dass die Chinolinbenzcarbonsäure, mithin auch das Chinolinmolekül ein Benzolradical enthalte.

Doch die Aehnlichkeit beider geht noch weiter. Durch Nitriren von Chinolin erhält man Nitrochinoline, welche bei der Reduction in Amidochinoline übergeführt werden; beim Bromiren Bromchinoline, die in ihrem chemischen Verhalten den Brombenzolen wohl vergleichbar sind. Interessant ist hierbei, dass durch directes Sulfuriren, Nitriren, Bromiren von Chinolin bisher nur Körper dargestellt worden sind, in welchen nachweislich nur das Benzolradical Substitutionen erfahren hat; theilweise ist dieses durch directe Synthesen bewiesen worden; da wo bisher der directe Beweis noch nicht gelang, ist wenigstens noch nie mit Sicherheit eine Substitution im Pyridinradical nachgewiesen worden.

Smith und Davis[1]) erhielten bei erschöpfender Chlorirung mittelst Antimonpentachlorid und nachherigem Einleiten von Chlor Perchlorbenzol und Perchloraethan und dürfte auch hierdurch die Annahme, dass Chinolin ein Benzolradical enthalte, eine Stütze finden.

Das Chinolin weist andererseits aber auch Aehnlichkeit mit dem Pyridin auf. Es ist, wie dieses, eine Base und bildet mit Säuren leicht Salze und mit Salzen Doppelsalze, und zwar sind beide tertiäre Basen, vermögen mit Jodalkylen Additionsproducte

[1]) Smith und Davis, Chem. Soc. 1882 I 412.

zu bilden, welche beiderseits wiederum Doppelsalze bilden. Wie das Pyridin durch nascenten Wasserstoff leicht hydrirt werden kann, so gelingt es leicht das Chinolin zu hydriren; wiederum aber ist bisher stets nur eine Addition von Wasserstoff im Pyridin-, nie im Benzolradical wahrgenommen worden. Durch Zufuhr von Wasserstoff entsteht hier wie da eine hydrirte, secundäre Base.

Beide Basen, Chinolin und Pyridin und deren Derivate haben weiter eigenthümliche, theils heilkräftige, theils giftige Wirkungen auf den thierischen Organismus gemein, die bei beiden zunehmen durch Addition von Wasserstoffatomen an das Molecül derselben.

Zur Erforschung der Constitution der Chinolinderivate bediente man sich mit gutem Erfolge der Oxydation. Mittelst dieser gelang es bei geeignetem Verfahren sowohl zu Derivaten des Benzols, als auch des Pyridins zu gelangen. Döbner und v. Miller[1]) erhielten bei der Oxydation von α-Methylchinolin mittelst Kaliumpermanganatlösung in neutraler Lösung eine Acetylanthranilsäure, einen Abkömmling der Benzoesäure; andererseits erhielten Hoogewerff und van Dorp[2]) bei der Oxydation von Chinolin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure, welche als eine Pyridindicarbonsäure erkannt wurde und der Phtalsäure, der Orthodicarbonsäure des Benzols, welche durch Oxydation von Naphtalin erhalten wird, vollkommen entspricht. Diese Thatsachen würden allein schon als Beweis genügen, dass im Chinolin ein Benzol- und ein Pyridinradical enthalten ist.

Auch der entgegengesetzte Weg, der der Synthese, von Benzolderivaten ausgehend, führte zur Bestätigung dieser Hypothese; dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, von Abkömmlingen des Pyridins ausgehend, auf synthetischem Wege zu Chinolinderivaten zu gelangen.

Chinolin und Chinolinderivate wurden, wie bereits erwähnt, auf mannigfache Weise erhalten. Königs[3]) erhielt Chinolin bei der Destillation von Cinchoninsäure mit Kalk. Ferner gelang es demselben Chinolin[4]) zu erhalten, analog der Synthese des Naph-

---

[1]) Döbner und Miller, Ber. 15, 3077.
[2]) Hoogewerff und van Dorp, Ber. 16, 425.
[3]) Königs, Ber. 12, 99.
[4]) Königs, Ber. 12, 453.

talins von Aronheim[1]) aus Phenylbutylen, durch Ueberleiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd.

Eine glänzende Bestätigung erhielt die Körner'sche Hypothese der Constitution des Chinolins durch die von Baeyer[2]) gefundene Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril. Baeyer stellte letzteres durch Reduction von Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure dar und behandelte dieses mit einem Gemenge von Fünffachchlorphosphor und Phosphoroxychlorid. Er erhielt ein zweifach gechlortes Chinolin, welches er mittelst einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei hoher Temperatur zu Chinolin reducirte. Baeyer zeigte dann weiter in Gemeinschaft mit Jackson[3]), dass diese Bildung von Chinolin auch zur Darstellung seiner Homologen Anwendung finden könne. Sie reducirten Orthonitrophenylvaleriansäure, wobei dieselbe in Aethylhydrocarbostyril überging, welches sie durch Chloriren und nachherige Reduction in obiger Weise in β-Aethylchinolin überführten.

Jackson[4]) stellte einen Abkömmling des Chinolins aus einem Keton dar; er reducirte Nitromethylphenaethylketon und erhielt hieraus Tetrahydroaethylchinolin.

Graebe und Caro[5]) oxydirten Acridin mit Permanganat in alkalischer Lösung und erhielten hierbei eine Säure, welche sie Acridinsäure nannten. Sie erkannten dieselbe als Chinolindicarbonsäure, da sie beim Erhitzen mit Kalkhydrat in Chinolin und Kohlensäure sich spaltete.

Kurze Zeit darauf gab Böttinger[6]) an Chinolin erhalten zu haben bei der trockenen Destillation von salzsaurer Aniluvitoninsäure mit Natronkalk. In einer späteren Veröffentlichung[7]) jedoch behauptet derselbe, dass bei dieser Reaction nur Methylchinolin auftrete.

Kretschy[8]) erhielt Chinolin beim Erhitzen von Kynurensäure mit Zinkstaub.

---

[1]) Aronheim, Ber. 6, 67.
[2]) Baeyer, Ber. 12, 1320.
[3]) Baeyer und Jackson, Ber. 13, 117.
[4]) Jackson, Ber. 14, 889.
[5]) Graebe und Caro, Ber. 13, 99.
[6]) Böttinger, Ber. 13, 2165.
[7]) Derselbe, Ber. 16, 2359.
[8]) Kretschy, Monatshefte 2, 79.

Einen Versuch, Chinolin synthetisch darzustellen, der schliesslich von ausgezeichnetem Erfolg gekrönt war, unternahmen gleichzeitig Königs[1]) und Skraup[2]) und zwar unabhängig von einander.

Beide Chemiker knüpften an die Arbeit Graebe's[3]) über Alizarinblau an, welcher Farbstoff von Brunck durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Glycerin und Anilin dargestellt worden war. Graebe erhielt durch Destillation dieses mit Zinkstaub eine starke, tertiäre Base, welche er für Anthrachinolin hielt, eine Hypothese, welche später durch die von Graebe[4]) ausgeführte Synthese des Anthrachinolins nach der Skraup'schen Methode aus Anthramin, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol bestätigt wurde. War der mittelst Alizarins auf obige Weise erhaltene Farbstoff wirklich das Diketon des Anthrachinolins, so musste in analoger Weise Anilin, Glycerin und Schwefelsäure Chinolin liefern. Königs erhielt auf diese Weise nur Spuren von Chinolin, Skraup will bis 10 % des angewandten Anilins an Chinolin erhalten haben. Königs modificirte hierauf das Verfahren, indem er an Stelle von Anilin Nitrobenzol verwandte und erhielt so bessere Ausbeute. Durch theoretische Betrachtungen wurde Skraup[5]) darauf geführt beide Methoden zu combiniren. Er vermuthete, dass die schlechte Ausbeute an Chinolin bedingt sei durch die oxydirende Wirkung des bei diesem Process frei werdenden Sauerstoffs und hoffte dieselbe durch einen Zusatz von Anilin beseitigen zu können.

Das Experiment, in dieser Richtung angestellt, lieferte ein über Erwarten günstiges Resultat. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Glycerin, Nitrobenzol und Anilin wurde fast theoretische Ausbeute an Chinolin erzielt. Diese Methode zur Darstellung von Chinolin besitzt neben dem Vorzug der Billigkeit den, ein völlig von Lepidin freies Präparat zu liefern. Vor allem aber hat dieselbe eine grosse Bedeutung dadurch erlangt, dass es leicht mittelst derselben gelingt, von substituirten Anilinen zu im Benzolradical substituirten Chinolinderivaten zu gelangen.

Der chemische Vorgang bei dieser Reaction ist noch nicht

---

[1]) Königs, Stud. über Alkaloide S. 51—53.
[2]) Skraup, Monatshefte 1, 316.
[3]) Graebe, Annalen Chem.-Pharm. 201, 333. Ber. 11, 522. 12, 1416.
[4]) Graebe, Ber. 17, 170.
[5]) Skraup, Monatshefte 1, 317 und 2, 141.

völlig aufgeklärt. Königs[1]) glaubt, dass sich „in erster Phase Acroleinanilin bildet, welches durch den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydirt wird, während der Rest $C_6H_5N$ des seines Sauerstoffs beraubten Nitrobenzols mit dem Acrolein unter Abspaltung von Wasser ein weiteres Molekül Chinolin bildet", eine Ansicht, der sich Skraup[2]) im Allgemeinen anschliesst.

Eine weitere, sehr wichtige Synthese von Homologen des Chinolins fanden Döbner und v. Miller[3]). Genannte Forscher behandelten Glycol, später Paraldehyd, Nitrobenzol und Anilin mit Schwefelsäure und erhielten hierbei eine Base $C_{10}H_9N$, welche sie Chinaldin nannten. Dieselbe lieferte bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Nitrochinolincarbonsäure, bei Anwendung von Permanganatlösung Acetanthranilsäure und wurde durch diese beiden Reactionen die Base als α-Methylchinolin erkannt. Später vereinfachten genannte Forscher die Darstellungsweise dadurch, dass sie Paraldehyd[4]) und Anilin mit Salzsäure erwärmten. Sie zeigten ferner, dass Chinaldin allgemein entstehe beim Behandeln von Anilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Substanzen, welche unter den gegebenen Bedingungen Aldehyd als Spaltungsproduct liefern, wobei „der letztere in statu nascendi zur Wirkung kommt." Hierauf beruht sowohl die Bildung von Chinaldin aus Glycol, als auch die von Wallach und Wüsten[5]) gefundene aus Milchsäure, Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure. Beim Erwärmen von substituirten Anilinen mit Paraldehyd und Salzsäure erhielten sie im Benzolradical substituirte Chinaldine.

Höchst interessant ist die weitere von Döbner und von Miller[6]) gefundene Thatsache, dass die oben beschriebene Reaction nicht beschränkt ist auf Acetaldehyd, sondern auch gelingt bei allen Homologen desselben mit primärem Alcoholradical; Aldehyde mit secundärem Alcoholradical lieferten keine Chinolinderivate. Dieselben halten es für wahrscheinlich, dass hierbei zunächst aus den Aldehyden durch Condensation intermediär sich Alkylacroleine bilden, welche sodann mit Anilin zu αβ-Chinolinen unter Wasser-

[1]) Königs, Stud. über Alkaloide S. 53.
[2]) Skraup, Monatshefte 2, 169.
[3]) Döbner und v. Miller, Ber. 14, 2812.
[4]) Dieselben, Ber. 16, 2465.
[5]) Wallach und Wüsten, Ber. 16, 2007.
[6]) Döbner und v. Miller, Ber. 17, 1713.

austritt zusammentreten. Die Bildung von Chinaldin aus Acetaldehyd erfolge unter intermediärer Bildung von Methylacrolein. In analoger Weise entstehe aus Propionaldehyd zunächst Aethylmethylacrolein, welches übergehe in α-Aethyl-β-Methyl-Chinolin. Aus letzterem erhielten sie durch Oxydation mittelst Chromsäure in schwefelsaurer Lösung β-Methylchinolincarbonsäure und diese lieferte beim Erhitzen mit Natronkalk β-Methylchinolin.

Es gelingt somit mittelst der Methode von Döbner und v. Miller nicht allein alkylirte α, αβ und β, sondern auch im Benzolradicale substituirte Chinoline zu erhalten.

Inzwischen war es Fischer und Kuźel[1]) gelungen ein Methylchinolin zu erhalten durch Reduction aus Orthonitrocinnamylketon mittelst Zinnchlorürlösung. Es entstand zunächst Acetonylchinolin, welches mit starker Salzsäure erwärmt, glatt in α-Methylchinolin überging. Denselben Körper erhielt auch Drewsen[2]), welcher, um die Kenntniss der Stellung des Methyls in den Lepidinen zu fördern, Orthonitrobenzylidenaceton reducirte.

Einer vorläufigen Mittheilung zufolge erhielt C. Beyer[3]) eine chinolinartige Base von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}N$ durch Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Aceton im Rohr.

Eine wichtige Synthese fand auch Friedländer[4]); derselbe erwärmte eine wässrige, verdünnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetaldehyd und etwas Natronlauge auf 40—50° und erhielt hierbei Chinolin. Er nimmt an, dass sich zunächst der unbeständige Orthoamidozimmtsäurealdehyd bildet, welcher unter Wasserabspaltung in Chinolin übergehe. Derselbe dehnt sodann seine Versuche in Gemeinschaft mit Göhring[5]) auf eine ganze Reihe von Aldehyden und Ketonen aus und erhält bei Einwirkung von Ketonen von der Form $CH_3$-CO-C α-Substitutionsproducte, bei Einwirkung von Aldehyden der Form $CH_2$-COH β-Substitutionsproducte des Chinolins.

Von grösserer Bedeutung ist auch die Synthese von Knorr[6]) geworden. Derselbe erhitzt Acetessigester mit Anilin und be-

---

[1]) Fischer und Kuźel, Ber. 16, 163.
[2]) Drewsen, Ber. 16, 1953.
[3]) Beyer, Journ. f. pr. Chem. 31, 47—48.
[4]) Friedländer, Ber. 15, 2574.
[5]) Friedländer und Göhring, Ber. 16, 1833.
[6]) Knorr, Ber. 16, 2594.

handelt das Product mit concentrirter Schwefelsäure, wobei γ-Oxychinaldin erhalten wird.

Den chemischen Vorgang erklärt er damit, dass sich zunächst unter Wasseraustritt Anilacetessigester bildet. Das gebildete Wasser verseift denselben unter Bildung von Anilacetessigsäure. Auf diese Säure wirkt concentrirte Schwefelsäure ein unter Abspaltung von Wasser und Bildung von γ-Oxychinaldin.

Auch diese Methode ist einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig, indem, wie Anilin und Acetessigester, die meisten primären aromatischen Amine mit den Carboketonsäureestern der allgemeinen Formel $R_1—CO-CHR_2-COOR_2$ reagiren können.

Rügheimer[1]) suchte durch Condensation zwischen Malonsäure und Anilin zu Chinolinderivaten zu gelangen. Er behandelte zu dem Zweck Malonanilidsäure mit Fünffachchlorphosphor und erhielt auf diese Weise ein Trichlorchinolin, welches er durch Reduction mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu Chinolin reducirte. Merkwürdig erschien hierbei die Bildung von Trichlorchinolin, welches selbst dann noch erhalten wurde, wenn nur die für Entstehung eines Dichlorchinolins berechnete Menge, drei Molecüle Fünffachchlorphosphor, zur Verwendung kamen.

Zur Erforschung des chemischen Vorgangs, nach welchem Malonsäure und Anilin zu einem Chinolinabkömmling zusammentreten und zur Aufklärung der Constitution des Trichlorchinolins waren weitere Versuche nothwendig. Dann aber war auch die Rügheimer'sche Methode zur Synthese von Chinolinderivaten auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu untersuchen; lag doch die Vermuthung nahe, dass durch Anwendung substituirter Malonsäuren im Pyridinradical substituirte Chinolinderivate würden erhalten werden können. Andererseits war wahrscheinlich, dass mit Hülfe substituirten Anilins ein Chinolinabkömmling entstehen würde mit substituirtem Benzolradical.

Auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Rügheimer habe ich, um die Anwendbarkeit seiner Methode in der zuletzt angedeuteten Richtung zu prüfen und um womöglich Aufschluss über die Constitution des erhaltenen Trichlorchinolins zu erhalten, auf Malonsäure und die isomeren Toluidine Fünffachchlorphosphor einwirken lassen. Da anfangs die hierbei intermediär sich bilden-

[1]) Rügheimer, Ber. 17, 235 und 17, 737.

den Malontoluidsäuren isolirt und diese dann der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor unterworfen wurden, soll die Beschreibung dieser Säuren der der erhaltenen Chinolinabkömmlinge vorangeschickt werden.

Vorliegende Arbeit zerfällt somit in die Darstellung und Beschreibung

I. der isomeren Malontoluidsäuren und
II. der daraus erhaltenen Chinolinderivate.

---

# I. Malontoluidsäuren.

Erhitzt man gleiche Molecüle Malonsäure und Toluidin einige Zeit auf 105°, so treten beide unter Wasseraustritt zu einer neuen Säure zusammen, der Malontoluidsäure, nach folgender Gleichung

$$C_6H_4.\ CH_3.\ NH_2 + COOH.\ CH_2.\ COOH = C_6H_4.\ CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COOH + H_2O.$$

## Malonparatoluidsäure.

$$C_6H_4.\ \overset{p}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COOH.$$

Zur Darstellung der Malonparatoluidsäure verfährt man am besten nach folgender Weise: Man erhitzt gleiche Mengen Malonsäure und Paratoluidin, in Portionen von je fünf Gramm, in einem offenen Kölbchen in einem Salzbade eine Stunde lang auf 105 bis 110°. Das Gemisch verflüssigt sich bald, Wassertröpfchen verdichten sich im Halse des Kölbchens, während Kohlensäure in Bläschen entweicht. Da die Entwickelung dieser mit Erhöhung der Temperatur bedeutend zunimmt, mit derselben aber ein Zerfall des Malonsäuremolecüls verknüpft ist, erhitzt man zweckmässig nicht höher, als eben nothwendig ist, um die Masse geschmolzen

zu erhalten. Nach Verlauf einer Stunde trägt man mehrere solcher in gleicher Weise erhaltene Portionen gleichzeitig in eine Lösung von kohlensaurem Natron ein und erhitzt dann die noch schwach alcalisch reagirende Flüssigkeit bis fast zum Kochen. Hierbei scheidet sich ein braun gefärbtes Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt und von dem abfiltrirt wird. Dasselbe besteht zum grössten Theile aus

## Malondiparatoluid.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4.\ CH_3.\ NH.\ CO \\ C_6H_4.\ CH_3.\ NH.\ CO \end{matrix}\right\rangle CH_2.$$

Es wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, aus welchem es in zarten, farblosen Nadeln erhalten wird, die sich bei 243° zu bräunen beginnen und bei 246—247° schmelzen. Der Körper enthält der Analyse zufolge noch geringe Verunreinigungen.

Analyse:

I. 0,1422 gr. der auf dem Wasserbade getrockneten Substanz gaben $CO_2 = 0{,}3788$ gr.; $H_2O = 0{,}0916$ gr.

II. 0,2608 gr. derselben Substanz gaben N = 22,6 ccm. bei 12° und 765,7 mm. Bar.

| | Berechnet für: $C_{17}H_{18}N_2O_2$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}$ | = 204 = | 72,34 % | 72,64 | — |
| $H_{18}$ | = 18 = | 6,38 „ | 7,15 | — |
| $N_2$ | = 28 = | 9,93 „ | — | 10,36 |
| $O_2$ | = 32 = | — „ | — | — |
| | 282 | | | |

Das Malondiparatoluid ist schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem, aus welchem es schön krystallisirt erhalten werden kann, unlöslich in Wasser.

Die von dem Malondiparatoluid abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten glänzende Blättchen von unverändertem Paratoluidin ab. Nach Abtrennung derselben durch Filtration säuert man mit Salzsäure schwach an und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation des Natronsalzes ein. Die entstandene Säure setzt man mittelst eines grossen Ueberschusses von conc. Salzsäure in Freiheit und krystallisirt sie zur Reinigung von Chlornatrium und unveränderter Malonsäure zweimal aus heissem Wasser um. Die Ausbeute ist keine günstige.

Erhalten wurden auf diese Weise aus 20 gr. Malonsäure und 20 gr. Toluidin etwa 5 gr. der reinen Malonparatoluidsäure. Der Schmelzpunkt derselben ist nicht mit Schärfe zu bestimmen, da sie beim Schmelzen Zersetzung erleidet unter Kohlensäure-Abgabe. Langsam angewärmt beginnt dieselbe bei etwa 146° zu schmelzen, nachdem noch unter dieser Temperatur ein theilweises Erweichen stattgefunden hat, welches von Zersetzungserscheinungen begleitet ist. Taucht man dieselbe jedoch in ein bereits auf 154° erhitztes Bad ein, so schmilzt sie erst bei 156°. Die reine Säure krystallisirt aus Wasser und Alkohol, worin sie nicht schwer löslich ist, in schönen langen farblosen Nadeln, löst sich in Aether und Chloroform und färbt sich bei längerem Stehen am Licht schwach röthlich.

Analyse:

I. 0,1770 gr. der auf dem Wasserbade getrockneten Substanz gaben $CO_2$ = 0,4018 gr.; $H_2O$ = 0,0946.

II. 0,2562 gr. gaben N = 16,3 ccm. bei 11° und 765,5 mm. Bar.

| Berechnet für: $C_{10}H_{11}NO_3$ | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ = 120 | = 62,17 % | | 61,91 | — |
| $H_{11}$ = 11 | = 5,69 „ | | 5,93 | — |
| N = 14 | = 7,25 „ | | — | 7,63 |
| $O_3$ = 48 | — | | | |
| 193 | | | | |

Die Malonparatoluidsäure ist eine starke Säure. Sie treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und bildet leicht Salze.

Dargestellt wurden:

## Malonparatoluidsaurer Kalk.

$(C_6H_4.\ {}^{p}CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Ca + 4^1/_2H_2O.$

Kocht man eine wässrige Lösung von Malonparatoluidsäure einige Zeit mit überschüssigem, kohlensaurem Kalk, so bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure das Kalksalz, welches nach der Filtration der Lösung in langen farblosen feinen Nadeln krystallisirt.

Analyse:

I. 0,2726 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 120° $H_2O$ = 0,0422; $H_2O$ = 15,48 %.

II. 0,2304 gr. entwässerte Substanz lieferten beim Glühen CaO = 0,0306 gr.; Ca = 9,48 %.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_6Ca + 4^1/_2H_2O$; $H_2O$ = 16,04 %,
„ „ $C_{20}H_{20}N_2O_6Ca$; Ca = 9,43 %.

## Malonparatoluidsaurer Baryt.

$(C_6H_4.\ {}^{p}CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Ba + 5H_2O.$

Man erhält das Salz beim Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt das Salz in glänzenden, weissen Säulen aus.

Analyse:

I. 0.2152 gr. d. lufttrockenen Substanz verloren bei 120° $H_2O$ = 0,0310 gr.; $H_2O$ = 14,41 %.

II. 0,1842 gr. entwässerte Substanz gaben beim Glühen $BaCO_3$ = 0,0709; Ba = 26,73 %.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_6Ba + 5\,H_2O$; $H_2O$ = 14,73 %,

„ „ $C_{20}H_{20}N_2O_6Ba$; Ba = 26,29 %.

## Malonparatoluidsaures Silber

$C_6H_4.\ {}^{p}CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COOAg.$

wurde erhalten beim Vermischen einer neutralen Lösung von malonparatoluidsaurem Ammoniak mit einer Lösung von salpetersaurem Silber als käsiger weisser Niederschlag. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt bildet es feine, lange Nädelchen, welche sich am Licht ungemein leicht dunkel färben, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde.

## Malonparatoluidsaures Kupfer

$(C_6H_4.\ {}^{p}CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Cu + 2H_2O.$

Das Kupfersalz erhält man durch Sattigen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer als schwerlöslichen, grünweissen Niederschlag. Es löst sich beim Kochen in einer grossen Menge Wasser allmählich auf und scheidet sich nach der Filtration der Lösung als grünweiss gefärbte, ausserordentlich voluminöse Masse wieder ab. Das Salz, scheinbar amorph, erweist sich unter dem Microscop als aus ausserordentlich feinen, dünnen, haarartig gekrümmten Nädelchen bestehend und machen diese den Gesammteindruck etwa eines Filzes.

Analyse:

I. 0,1640 gr. lufttrockene Substanz gaben $CO_2$ 0,2962 gr.; $H_2O$ = 0,0788.

II. 0,2392 gr. lufttrockene Substanz verloren bei 130—133° $H_2O$ = 0,0168, und gaben nach dem Glühen und Oxydiren mittelst Salpetersäure CuO = 0,0374 gr.

| Berechnet für: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{20}N_2O_6Cu + 2H_2O$ | | | I. | II. |
| $C_{20}$ | = 240 | = 49,68 % | 49,25 | — |
| $H_{24}$ | = 24 | = 4,96 „ | 5,34 | — |
| $N_2$ | = 28 | = — | — | — |
| $O_8$ | = 128 | = — | — | — |
| Cu | = 63 | = 13,04 „ | — | 12,47 |
| | 483 | | | |
| $2H_2O$ | = | 7,45 % | — | 7,03 |

## Malonparatoluidsaures Zink.

$(C_6H_4.\ {}^{p}CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Zn + ?H_2O.$

Dasselbe wird erhalten beim Kochen einer Lösung der Säure in Wasser mit kohlensaurem Zink. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen, glänzenden, zarten Blättchen.

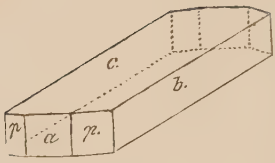
Die exacte Bestimmung des Krystallwassers aller dieser Salze ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe erst bei einer Temperatur entweicht, welche derjenigen sehr nahe liegt, bei welcher bereits tiefer gehende Zersetzung eintritt.

## Malonparatoluidsäure-Aethylester.

$C_6H_4.\ {}^{p}CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO.\ C_2H_5.$

Zur Darstellung desselben löst man die Säure in wasserfreiem Alkohol und leitet in die Flüssigkeit bis zur völligen Sättigung Salzsäuregas ein, wobei sich letztere sehr stark erhitzt. Nach eintägigem Stehen verdünnt man mit viel Wasser; es entsteht anfangs eine milchige Trübung; schon nach kurzer Zeit, am besten beim Umrühren wird die Flüssigkeit klar, während sich der Aethylester in schneeweissen Blättchen ausscheidet. Der Körper ist in Alkohol ungemein leicht löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung in prächtig ausgebildeten, mehrere Centimeter langen Krystallen aus, welche glatt bei 82 bis 83° schmelzen.

Herr Professor Dr. Haushofer-München, welcher die Güte hatte dieselben krystallographisch zu untersuchen, berichtet darüber Folgendes:




Die Krystalle gehören dem Rhombischen System an und repräsentiren die Combination

oP (c), $\infty \breve{P}\infty$ (b), $\infty \bar{P}\infty$ (a), $\infty$ P (p).

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis, prismatisch gestreckt nach der Axe a; die Prismenflächen p treten oft sehr zurück. Sehr vollkommen spaltbar nach b, minder vollkommen nach c. Das daraus nur unvollständig abzuleitende Axenverhältniss: a : b : c — 0,9320 : 1 : ?.

Gemessen p : p = *94° 2′
p : a = 137° 1′
b : p = 132° 54′

Ebene der optischen Axen die Basis; erste Mittellinie die Verticalaxe; Character der Doppelbrechung positiv, $\rho > v$."

Analyse:

0,1336 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben $CO_2$ – 0,3184 gr.; $H_2O$ = 0,0830 gr.

| | Berechnet für: $C_{12}H_{15}NO_3$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | = 144 | = 65,15 % | 64,99 |
| $H_{15}$ | = 15 | = 6,78 „ | 6,90 |
| N | = 14 | — | — |
| $O_3$ | = 48 | — | — |
| | 221 | | |

## Malonorthotoluidsäure.

$C_6H_4$. $\overset{o}{C}H_3$. NH. CO. $CH_2$. COOH.

Das für diesen und die folgenden Versuche verwandte Orthotoluidin war zuvor von Paratoluidin mit Hülfe von Oxalsäure in ätherischer Lösung befreit worden.

Die Malonorthotoluidsäure wurde aus gleichen Theilen Orthotoluidin und Malonsäure, genau in der für die Darstellung der Parasäure näher beschriebenen Weise erhalten. Auch hierbei schied sich beim Eintragen des erhitzten flüssigen Gemisches in eine Lösung von kohlensaurem Natron ein rothbrauner, öliger Körper ab, der nicht näher untersucht wurde, zum grössten Theile aber wohl aus unverändertem Orthotoluidin bestand. Aus der durch Eindampfen auf ein kleines Volumen concentrirten wässrigen

Lösung des Natronsalzes schied concentrirte Salzsäure die freie Säure ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Eigenschaft der Säure im geschmolzenen Zustande leicht Kohlensäure abzugeben, bedingt auch hier eine verhältnissmässig schlechte Ausbeute. Erhalten wurden aus 15 gr. Malonsäure und ebensoviel Toluidin nur 3 gr. reiner umkrystallisirter Säure.

Die Säure löst sich in Wasser, zumal in heissem sehr leicht und ist die Löslichkeit derselben grösser, als die der ihr isomeren Parasäure. Ebenso ist sie sehr leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus concentrirten Lösungen beider in Form langer, farbloser Nadeln, welche sich am Licht schwach röthlich färben. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und treibt die Säure leicht Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Auch sie ist in der Wärme unbeständig. Der Schmelzpunkt wurde zwischen 138—143° liegend gefunden, je nachdem man die Substanz rasch oder langsam erhitzte.

Analyse:

I. 0,2286 gr. über Schwefelsäure getrocknet lieferten $CO_2$ = 0,5246 gr.; $H_2O$ = 0,1214 gr.

II. 0,2300 gr. lieferten N = 15,1 ccm. bei 17° und 770,5 Bar.

| | Berechnet für: $C_{10}H_{11}NO_3$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 62,17 % | 62,58 | — |
| $H_{11}$ | = 11 | = 5,69 „ | 5,90 | — |
| N | = 14 | = 7,25 „ | — | 7,72 |
| $O_3$ | = 48 | — | — | — |
| | 193 | | | |

Zur Characterisirung der Säure wurden dargestellt

## Malonorthotoluidsaurer Kalk.

$(O_6H_4.\ \overset{o}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Ca + 3H_2O.$

Denselben erhält man durch Kochen einer ziemlich concentrirten, wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz in warzig gruppirten, kleinen Nädelchen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Analyse:

I. 0,2924 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0342 gr. $H_2O$; $H_2O$ = 11,69 %.

II. 0,2582 gr. der entwässerten Substanz gaben 0,0336 gr. CaO; Ca = 9,29 %.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_6Ca + 3H_2O$; $H_2O$ = 11,29 %.

„ „ $C_{20}H_{20}N_2O_6Ca$; Ca = 9,43 %.

## Malonorthotoluidsaurer Baryt.

$(C_6H_4.\ \overset{o}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Ba + 1H_2O.$

Kocht man eine concentrirte, wässrige Lösung von Malonorthotoluidsäure mit kohlensaurem Baryt, so erhält man nach der Filtration eine Lösung, welche erst bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen ist. Das Barytsalz scheidet sich dann in breiten Nadeln oder Blättern aus, welche in Wasser ungemein löslich sind.

Analyse:

I. 0,2418 gr. lufttrockene Substanz lieferten bei 120° 0,0092 gr. $H_2O$; $H_2O$ = 3,8 %.

II. 0,2326 gr. der bei 120° entwässerten Substanz gaben 0,0878 gr. $BaCO_3$; Ba = 26,24 %.

Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_6Ba + 1\,H_2O$; $H_2O$ = 3,34 %.

„ „ $C_{20}H_{20}N_2O_6Ba$; Ba = 26,29 %.

## Malonorthotoluidsaures Kupfer.

$(C_6H_4.\ \overset{o}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COO)_2Cu + 2H_2O.$

Das Kupfersalz erhält man durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer. Aus dem Filtrat scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, glänzenden, grünblauen Prismen ab.

Analyse:

I. 0,1934 gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,3520 gr. $CO_2$; und 0,0870 gr. $H_2O$.

II. 0,2402 gr. gaben beim Glühen und nachheriger Oxydation mittelst Salpetersäure 0,0396 gr. CuO.

| Berechnet für: $C_{20}H_{20}N_2O_6Cu + 2\,H_2O$ | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}$ | = 240 | = 49,68 % | 49,63 | — |
| $H_{24}$ | = 24 | = 4,96 „ | 4,99 | — |
| $N_2$ | = 28 | — | — | — |
| $O_6$ | = 128 | — | — | — |
| Cu | = 63 | = 13,04 „ | — | 12,93 |
| | 483 | | | |

Direct konnte das Krystallwasser nicht bestimmt werden. Bei 120° getrocknet, hatte das Salz erst etwa $^1/_3$ der berechneten Menge Wasser verloren. Bei 127° aber war bereits tiefer gehende Zersetzung eingetreten.

## Malonorthotoluidsäure-Aethylester.

$C_6H_4$. $\overset{o}{C}H_3$. NH. CO. $CH_2$. COO. $C_2H_5$.

Man erhält den Ester durch Sättigen einer Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas. Man versetzt hierauf mit Wasser und schüttelt den gebildeten Ester mit Aether aus. Nach völligem Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallinische Masse zurück. Schwierigkeiten bot das Umkrystallisiren derselben. Aus Alkohol, Eisessig, Ligroin, Chloroform und Benzol krystallisirt er erst nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels wieder aus; in Aether zerfliesst er. Wird aber die ätherische Lösung desselben mit etwas hochsiedendem Ligroin überschichtet, so krystallisirt der Ester nach eintägigem Stehen in prächtigen, langen, schön ausgebildeten, schmalen Säulen aus, die glatt bei 73—74 ° schmelzen.

Analyse:

0,1306 gr. über Schwefelsäure getrocknet gaben $CO_2$ 0,3106; $H_2O$ 0,0858.

| | Berechnet für: $C_{12}H_{15}NO_3$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{12}$ | = 144 | = 65,15 % | 64,85 |
| $H_{15}$ | = 15 | = 6,78 „ | 7,29 |
| N | = 14 | — | — |
| $O_3$ | = 48 | — | — |
| | 221 | | |

## Malonmetatoluidsäure.

$C_6H_4$. $\overset{m}{C}H_3$. NH. CO. $CH_2$. COOH.

Das zu diesen Versuchen verwandte Metatoluidin hatte ich selbst aus Paraacettoluid dargestellt.

Zur Darstellung der Säure erhitzte ich ein Gemisch von je 2,5 gr. Malonsäure und Metatoluidin eine Stunde lang im Salzbade bei 105 °, sättigte die Säure mit kohlensaurem Natron ab, dampfte bis auf ein geringes Volumen ein und setzte schliesslich die Malonmetatoluidsäure mittelst concentrirter Salzsäure in Freiheit. Dieselbe schied sich anfangs als rothgefärbtes Oel ab, welches später krystallinisch erstarrte. Umkrystallisirt aus heissem Wasser schied sich die Säure erst gleichfalls ölig ab und erstarrte später zu grossen glänzenden Blättern, welche schwach röthlich gefärbt waren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 99—101°. Die Säure schmilzt

unzersetzt, spaltet Kohlensäure erst bei höherer Temperatur ab und zeichnet sich durch diese grössere Beständigkeit von den ihr isomeren aus.

Analyse:

0,1512 gr. Substanz gaben $CO_2$ = 0,3450; $H_2O$ = 0,0770.

| | Berechnet für: $C_{10}H_{11}NO_3$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 62,17 % | 62,23 |
| $H_{11}$ | = 11 | = 5,69 „ | 5,65 |
| N | = 14 | — | — |
| $O_3$ | = 48 | — | — |
| | 193 | | |

# II. Chinolinderivate.

Durch Behandeln von Malonanilidsäure mit Fünffachchlorphosphor hatte Rügheimer, wie bereits erwähnt, ein Trichlorchinolin erhalten; bei analoger Behandlung waren aus Malontoluidsäuren Methyltrichlorchinoline zu erwarten.

## Trichlorparatoluchinolin.

$C_6H_3 . \overset{p}{C}H_3 . N . C_3Cl_3$.

Zu seiner Darstellung übergoss ich 5 gr. reine Malonparatoluidsäure in einem Kölbchen mit 50 gr. getrocknetem Benzol und fügte nach und nach in kleinen Portionen, unter Vermeidung jeglicher Erwärmung und unter häufigem Schütteln die vierfache Menge, 20 gr. Fünffachchlorphosphor zu. Einwirkung fand bald statt, die Lösung färbte sich gelb. Nach längerem Stehen in der Kälte führte ich die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende, wobei Ströme von Salzsäuregas entwichen. Als die Gasentwickelung beendet war, destillirte ich das Benzol aus dem Wasserbade ab. Den flüssigen Rückstand, welcher sich ziemlich dunkel gefärbt hatte, goss ich zur Zersetzung des entstandenen Phosphoroxychlorids in viel kaltes Wasser. Die Zersetzung der Phosphoroxychlorids geht so sehr allmählich vor sich. Zur Bindung der freien Säuren wurde hierauf die Lösung mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und diese dann mit Wasserdämpfen destillirt. Anfangs gingen kleine Mengen Benzol über, welche von der Flüssigkeit zurückgehalten worden waren. Diese wurden

gesondert aufgefangen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch noch kleine Mengen des später näher zu beschreibenden Productes erhalten wurden. Sodann ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches theils im Kühlrohr, theils in der Vorlage sich zu gelbbraunen, weichen, krystallinischen Massen verdichtete. Diese wurden abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich ein Körper in prächtigen, langen, weissen Nadeln ausschied. Die Krystalle schmolzen glatt bei 134° und erwiesen sich sofort als rein. Die Analyse bestätigte, dass ein Trichlortoluchinolin entstanden war.

Analyse:

I. 0,1622 gr. der auf dem Wasserbad getrockneten Substanz gaben $CO_2$ = 0,2920 gr.; $H_2O$ = 0,0408 gr.

II. 0,2422 gr. mit Aetzkalk geglüht gaben AgCl = 0,4235 gr.

| | Berechnet für: $C_{10}H_6NCl_3$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 48,78 % | 48,54 | — |
| $H_6$ | = 6 | = 2,44 „ | 2,79 | — |
| N | = 14 | — | — | — |
| $Cl_3$ | = 106,2 | = 43,16 „ | — | 43,22 |
| | 246,2 | | | |

Wenn auch die Ausbeute in Bezug auf die verwandte Malontoluidsäure eine verhältnissmässig gute war, so war doch die Darstellung der Malontoluidsäure mit grossem Verlust an Malonsäure verknüpft.

Ich versuchte daher auf directem Wege aus Malonsäure und Toluidin zu Chinolinderivaten zu gelangen und hoffte dies erreichen zu können durch Anwendung von 5 Mol. Fünffachchlorphosphor, gemäss der Gleichung:

$$C_7H_9N + C_3H_4O_4 + 5PCl_5 = C_{10}H_6NCl_3 + 4POCl_3 + 7HCl + PCl_3.$$

Zunächst stellte ich malonsaures Paratoluidin durch Verreiben von gleichen Theilen Malonsäure und Paratoluidin unter Aether dar, wobei die Salzbildung unter geringer Erwärmung vor sich geht. Nach Verdunsten des Aethers wurde das erhaltene malonsaure Paratoluidin über Schwefelsäure getrocknet. 5 gr. des völlig trockenen Salzes wurden mit 50 gr. trockenem Benzol übergossen und nach und nach 25 gr. Fünffachchlorphosphor in kleinen Portionen unter häufigem Schütteln zugegeben. Nachdem nach längerem Stehen in der Kälte die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt worden war, wurde das Benzol ab-

destillirt, der Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen, mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Auffallend bei der Destillation war ein starker Isonitrilgeruch; auch trat stets starke Verharzung im Kolben ein, wodurch die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt wurde. Die erhaltenen Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt, waren zwar schwach gelb gefärbt, besassen aber den Schmelzpunkt des reinen Trichlorparatoluchinolins. War es auch gelungen, den Körper direct ohne Isolirung der Malontoluidsäure zu erhalten, so liess die Ausbeute noch viel zu wünschen übrig. Der grössere Theil der Malonsäure hatte an der Bildung des Chinolinderivats nicht Theil genommen.

Um einen Aufschluss über den Verbleib der letzteren zu erhalten, versuchte ich entstandene Nebenproducte zu isoliren. Zu dem Zweck versetzte ich eine neue Portion, nachdem die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf dem Wasserbade zu Ende geführt war, direct mit einer grösseren Menge Wasser. Nach Zersetzung des Phosphoroxychlorids wurde die Benzollösung mittelst Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, erstere wiederholt mit Wasser gewaschen, welchem Alkali zugegeben war und sodann der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei eine schmierige, gelbbraun gefärbte Masse zurückblieb, welche zum Theil krystallisirt war. Da aus einem Theile derselben Trichlortoluchinolin bei der Destillation im Dampfstrom nicht erhalten wurde, wurde die Hauptmenge derselben mit Aether übergossen, worin sich der schmierige Theil löste. Ungelöst blieb eine weisse, pulverförmige Masse, welche abfiltrirt und getrocknet aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirte, welche starken Glanz besassen. Dieselben schmolzen nach abermaligem Umkrystallisiren glatt bei 152—153°. Der Körper ist in Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. In Alkohol ist er ungemein löslich, ich erhielt ihn bei längerem Stehen einer sehr concentrirten Lösung in grossen, glasglänzenden Blättern. Ferner ist er schwer löslich in Aether, unlöslich in concentrirter Salzsäure in der Kälte. Mit Wasserdämpfen verflüchtet er sich sehr leicht; mit kohlensaurem Natron oder Natronlauge erwärmt, zersetzt er sich, es entsteht ein braunes Oel, während sich ein intensiver Isonitrilgeruch bemerkbar macht. Die Analyse erwies, dass der Körper

## Dichloracetparatoluid

$C_6H_4$. $\overset{p}{C}H_3$. NH. CO. $CCl_2$. H.

war.

Analyse:

I. 0,1430 gr. bei 100° getrocknet gab $CO_2$ = 0,2622 gr.; $H_2O$ 0,0596 gr.
II. 0,1782 gr. gaben $CO_2$ = 0,3242 gr.; $H_2O$ = 0,0723 gr.

| | Berechnet für: $C_9H_9NCl_2O$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_9$ = | 108 | = 49,59 % | 50,00 | 49,60 |
| $H_9$ = | 9 | = 4,13 „ | 4,63 | 4,56 |
| N = | 14 | — | — | — |
| $Cl_2$ = | 70,8 | — | — | — |
| O = | 16 | — | — | — |
| | 217,8 | | | |

Dargestellt und beschrieben ist der Körper bereits von Cech [1]) worden. Derselbe erhielt das Dichloracetparatoluid sowohl beim Zusammenbringen einer Lösung von krystallisirtem Toluidin mit Chloralcyanidcyanat, als auch beim Versetzen einer Lösung von Chloralhydrat und salzsaurem Toluidin mit Kaliumcyanuer. Cech nannte dasselbe Chloraltoluidid oder Tolylamidodichloraldehyd. Entstanden ist dasselbe jedenfalls aus einer Dichlormalontoluidsäure durch Abspalten von Kohlensäure

$C_6H_4$. $CH_3$. NH. CO. $CCl_2$. COOH $-$ $CO_2$ =
$C_6H_4$. $CH_3$. NH. CO. $CCl_2$. H.

Bedingt ist die schlechte Ausbeute an Trichlortoluchinolin durch das leichte Entstehen des Dichloracetparatoluids, dessen Bildung zu verhindern mir leider nicht gelungen ist; der Körper entsteht sogar der Hauptmenge der verwandten Malonsäure nach, wird zum grössten Theil bei der Destillation in alkalischer Lösung zersetzt, und entstammt dieser Zersetzung der bei der Destillation auftretende Isonitrilgeruch; theilweise verflüchtet sich aber das Dichloracetparatoluid unzersetzt mit dem Trichlorparatoluchinolin und bleibt bei dem Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol, als ungemein leicht darin löslich, in der Mutterlauge.

Da, wie später angegeben werden wird, Trichlortoluchinolin leicht in Dichlorcarbostyril übergeführt werden kann und anzunehmen war, dass eine derartige Umsetzung bei längerem Kochen in alkalischer Lösung vor sich gehe, wurden Versuche angestellt, das Trichlor-

[1]) Cech, Ber. 10, 879.

toluchinolin in saurer Lösung mit Wasserdämpfen zu destilliren, und führten diese auch zu einer etwas besseren Ausbeute. Verharzung trat verhältnissmässig wenig ein. Das übergehende Trichlorparatoluchinolin war jedoch mit einer so grossen Menge von Dichloracetparatoluid, welches in saurer Lösung unzersetzt flüchtig ist, verunreinigt, dass es nicht gelang durch Umkrystallisiren aus Alkohol beide Körper zu trennen. Vielmehr wurde stets ein Gemisch erhalten, welches zwar in den für das Chinolinderivat charakteristischen Nadeln krystallisirte, dessen Schmelzpunkt aber zwischen 117—130° lag, und wurde aus diesem Grunde lange Zeit die Destillation mit Wasserdämpfen in alkalischer Lösung vorgezogen, die zwar eine geringere Ausbeute, aber ein reineres Product liefert.

Es gelingt aber leicht eine Trennung beider Körper zu bewerkstelligen mittelst kalter, concentrirter Salzsäure. Das Trichlorparatoluchinolin ist ungemein leicht in kalter concentrirter Salzsäure löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus, während das Dichloracetparatoluid darin unlöslich zurückbleibt.

Am zweckmässigsten wurde gefunden, das bei der Destillation in saurer Lösung erhaltene Product nach dem Trocknen in einem Kölbchen mit viel concentrirter Salzsäure zu begiessen und dasselbe verstopft unter häufigem Schütteln einen Tag lang stehen zu lassen. Man filtrirt dann durch Glaswolle, behandelt das Ungelöste zweckmässig nochmals auf gleiche Weise und versetzt das Filtrat mit einer grossen Menge Wassers. Das Trichlorparatoluchinolin fällt hierbei in schneeweissen Flocken aus, welche umkrystallisirt sofort rein sind.

Auf diese Weise wurden erhalten aus 5 Gramm malonsaurem Toluidin 3 Gramm des Rohproductes, welches mit Salzsäure behandelt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 0,9—1 Gramm reines Trichlorparatoluchinolin gab. Leider scheint diese verhältnissmässig günstige Ausbeute geknüpft zu sein an ein Arbeiten mit sehr kleinen Mengen, und wurde für vortheilhaft gefunden, nur Portionen von 5 Gramm malonsaurem Toluidin der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor zu unterwerfen.

Das Trichlorparatoluchinolin ist unlöslich in Wasser, verflüchtet sich aber leicht mit Wasserdämpfen und verbreitet hierbei einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch, der an Chinolin erinnert,

aber doch von demselben verschieden ist. Dieser ist für den Körper charakteristisch und kann man leicht an dem Auftreten desselben beim schwachen Erwärmen selbst sehr geringe Mengen von Trichlorparatoluchinolin entdecken.

Es ist löslich in Alkohol, zumal in heissem, in Ligroin, Eisessig, Aether und Benzol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer Nadeln, welche bei 134° glatt schmelzen.

Trichlorparatoluchinolin ist eine schwache Base, löst sich in concentrirten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure leicht auf, fällt aber beim Verdünnen dieser mit Wasser in Gestalt weisser Flocken wieder aus. Das salzsaure Salz, sehr unbeständig, wurde erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung dieses Körpers in wasserfreiem Aether, aus welchem es in Gestalt eines weissen krystallinischen Niederschlags ausfällt, welcher sich aber in Berührung mit Wasser wieder zersetzt. Auch konnte weder ein Platinsalz, noch ein Pikrat erhalten werden.

Zur Erforschung der Stellung der Chloratome benutzte ich zunächst die Erfahrung von Friedländer und Ostermaier[1]), welche gefunden hatten, dass ein Chloratom in α-Stellung leicht beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gegen Hydroxyl vertauscht wird.

Ich erhitzte Trichlorparatoluchinolin mit der 30—40fachen Menge verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr erst 5 Stunden auf 120°, dann, als keine Einwirkung stattgefunden hatte, weitere 5 Stunden auf 150—160°, endlich 5 Stunden auf 180°. Bei dieser Temperatur geht die Umsetzung quantitativ vor sich. Der Rohrinhalt bestand aus kleinen derben Krystallen, welche gelbbraun gefärbt waren; sie wurden abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem sie sich beim Kochen leicht lösen. Erhalten wurde

## Dichlorparatolucarbostyril

$$C_6H_3.\ \overset{p}{C}H_3.\ N.\ C_3.\ Cl_2.\ \overset{\alpha}{O}H.$$

in kleinen, dicken, weissen Nädelchen, welche bei 290—292° unter Braunfärbung schmolzen.

---

[1]) Friedländer und Ostermaier, Ber. 15, 335.

Analyse:

I. 0,1818 gr. bei 130° getrocknet gaben $CO_2$ = 0,3496 gr.; $H_2O$ 0,0534 gr.
II. 0,2086 gr. mit Kalk geglüht AgCl = 0,2467 gr.

| | Berechnet für: $C_{10}H_7NCl_2O$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ = | 120 | = 52,68 % | 52,45 | — |
| $H_7$ = | 7 | = 3,07 „ | 3,26 | — |
| N = | 14 | — | — | — |
| $Cl_2$ = | 70,8 | = 31,08 „ | — | 31,38 |
| O = | 16 | — | — | — |
| | 227,8 | | | |

Das Dichlorparatolucarbostyril ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Alkohol, etwas leichter in kochendem, leichter löslich beim Kochen in Chloroform, Benzol, Eisessig und verdünnter Essigsäure, aus welchen es in Form feiner Nädelchen krystallisirt. Versetzt man eine Lösung des Carbostyrils in Alkohol oder Eisessig mit Wasser, so fällt dasselbe in Form weisser Flocken aus. Es hat schwach basische und schwach saure Eigenschaften, ist löslich in concentrirten Mineralsäuren, fällt aber beim Verdünnen dieser mit Wasser wieder aus. Concentrirte Kalilauge bildet beim Kochen mit dem Carbostyril ein in concentrirter Kalilauge schwer lösliches Kalisalz, welches sich aber bei Zusatz von Wasser löst; aus concentrirten Lösungen scheidet sich dieses in glänzenden Tafeln ab. Uebersättigt man eine Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure, so fällt das Carbostyril aus, dasselbe löst sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels beim Kochen wieder auf, aus welchem es beim Erkalten in feinen Nädelchen krystallisirt. Leitet man in eine Lösung des Kalisalzes Kohlensäure ein, so fällt das Carbostyril aus, dasselbe löst sich beim Kochen wieder auf und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nädelchen aus. Kocht man Dichlorparatolucarbostyril mit alkoholischer Kalilauge, so krystallisirt beim Erkalten das Kalisalz in schönen, glänzenden Blättchen aus: dieselben verlieren aber abfiltrirt das Kali bereits wieder beim Abwaschen mit Wasser.

Denselben Körper erhielt ich zufällig, als ich mich vergeblich bemühte, ein Jodmethyl-Additionsproduct zu erhalten, und, nachdem Trichlorparatoluchinolin mit Jodmethyl in ein Rohr eingeschlossen, beim Erhitzen ein Resultat nicht gegeben hatte, etwas käuflichen Methylalkohol zugefügt hatte. Nach vierstündigem Erhitzen auf 130° entwich beim Oeffnen des Rohrs ein Gas, welches

mit grüner Flamme brannte. Ausgeschieden hatten sich kleine Krystalle, welche aus Eisessig umkrystallisirt bei 292° schmolzen und sich als Dichlorparatolucarbostyril erwiesen.

Analyse:

0,1386 gr. gaben $CO_2$ = 0,2678; $H_2O$ = 0,0428.

| | Berechnet für: $C_{10}H_7NCl_2O$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 52,68 % | 52,69 |
| $H_7$ | = 7 | = 3,07 „ | 3,43 |
| N | = 14 | — | — |
| $Cl_2$ | = 70,8 | — | — |
| O | = 16 | — | — |
| | 227,8 | | |

Der zugefügte Methylalkohol enthielt jedenfalls geringe Mengen Wasser und hatte letzteres die Bildung des Carbostyrils bewirkt.

Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° wird Dichlorparatolucarbostyril leicht in Trichlorparatoluchinolin übergeführt.

Zur Darstellung eines Acetylderivates des Carbostyrils wurden verschiedene Versuche angestellt, ohne dass das gewünschte Resultat erreicht worden wäre. Ich erhitzte Dichlorparatolucarbostyril mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr erst mehrere Stunden auf 130°, dann auf 150°, endlich auf 200°, ohne dass Veränderung eintrat. Fünfstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150, 180 und 230° führte ebensowenig zum Ziel. Beim Erhitzen von Trichlorparatoluchinolin mit essigsaurem Silber in alkoholischer Lösung auf 120° wurde Silber metallisch abgeschieden; das Acetylderivat war nicht entstanden. Ebensowenig Erfolg hatte ein Erhitzen von Trichlorparatoluchinolin mit entwässertem essigsaurem Natron auf 140°.

## Dichlordinitroparatolucarbostyril.

$C_6H.\ \overset{p}{C}H_3.\ 2(NO_2).\ N.\ C_3.\ Cl_2.\ \overset{\alpha}{O}H.$

Löst man Dichlorparatolucarbostyril in etwa der hundertfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und leitet unter Abkühlen so lange salpetrige Säure ein, bis die Flüssigkeit vollkommen mit dem Gase gesättigt erscheint, so erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei (Nitrosulfonsäure?). Man trägt die Masse in eine grössere Menge kalten Wassers ein, wobei Zersetzung der gebildeten Krystalle unter starker Entwickelung

rother Dämpfe stattfindet. Zugleich scheiden sich gelbe Flocken ab, welche sich allmälich krystallinisch abscheiden. Abfiltrirt und getrocknet erhält man nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol lange Nadeln von gesättigt citronengelber Farbe mit grünlichem Reflex. Dieselben schmolzen ohne Zersetzung bei 180 bis 184°. Die Analyse ergab, dass ein Dichlordinitroparatolucarbostyril entstanden war.

Analyse:

I. 0,1442 gr. auf dem Wasserbade getrocknet gaben $CO_2$ = 0,2026 gr.; $H_2O$ = 0,0222 gr.

II. 0,1296 gr. gaben N = 15,3 ccm bei 15,5° und 753,4 Bar.

| Berechnet für: $C_{10}H_5N_3Cl_2O_5$ | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ = 120 | = 37,76 % | | 38,31 | — |
| $H_5$ = 5 | = 1,57 „ | | 1,71 | — |
| $N_3$ = 42 | = 13,22 „ | | — | 13,67 |
| $Cl_2$ = 70,8 | — | | — | — |
| $O_5$ = 80 | — | | — | — |
| 317,8 | | | | |

Die nicht ganz exact stimmenden Zahlen der Analyse sind wohl darauf zurückzuführen, dass der Körper noch nicht völlig rein war. In der That liess sich der Schmelzpunkt einer kleinen Menge nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bis auf 186° erhöhen. Da die Analyse jedoch keinen Zweifel aufkommen lassen kann, dass der Körper ein Dichlordinitroparatolucarbostyril ist, sah ich von einer weiteren ab.

## Monochlordioxaethylparatoluchinolin.

$C_6H_3$. $\overset{p}{C}H_3$. N. $C_3$. Cl. $(OC_2H_5)_2$.

Ausserordentlich leicht findet im Trichlorparatoluchinolin ein Ersatz von Chlor durch Oxaethyl statt. Uebergiesst man genannten Körper mit wasserfreiem Alkohol und setzt dann eine Lösung von Natriumalkoholat zu, so findet schon bei längerem Stehen in der Kälte eine Einwirkung statt, welche sich durch Abscheidung von Chlornatrium zu erkennen giebt. Rascher geht die Einwirkung auf dem Wasserbade vor sich. Als nach 2—3stündigem Erwärmen am Rückflusskühler die Menge des abgeschiedenen Chlornatriums nicht mehr zunahm, wurde die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wodurch eine weisse, milchige Trübung entstand, aus kleinen Oeltröpfchen bestehend,

welche nach Verlauf eines Tages fest wurden. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden kleine, feine Nädelchen erhalten, welche, dem wenig glatten Schmelzpunkt 53—72° nach zu schliessen, ein Gemenge mehrerer Körper darstellten. Da ich vermuthete, die Reaction sei in Folge ungenügend langer Erwärmung nicht zu Ende geführt worden, erhitzte ich dasselbe Product nach Zugabe einer weiteren Lösung von Natriumalkoholat einen Tag lang auf dem Wasserbade, doch ohne hierdurch eine Aenderung zu erzielen. Um zu sehen, in welcher Weise die Reaction verlaufen sei, analysirte ich den nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 53—65° schmelzenden Körper.

Analyse:

0,1496 gr. lieferten $CO_2$ = 0,3340 gr.; $H_2O$ = 0,0756.

O = 60,89 %; H = 5,61 %.

Die Analyse machte es wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Dichlormonoxaethyl- und Monochlordioxaethyl-Paratoluchinolin vorlag.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NCl_2O$; C = 56,30 %; H = 4,30 %.

„ „ $C_{14}H_{16}NClO_2$; C = 63,30 %; H = 6,02 %.

Gefunden: C = 60,89 %; H = 5,61 %.

In concentrirter Salzsäure löste sich das Gemisch auf, die Lösung gab mit Platinchlorid versetzt keinen Niederschlag. Ebensowenig wurden solche mit Quecksilberchlorid und Pikrinsäure erhalten. Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung derselben in Aether wurde ein salzsaures Salz erhalten, welches von Wasser wieder zersetzt wurde. Versuche die Körper durch Umkrystallisiren aus Aether, Ligroin, Benzol, Aceton, Chloroform zu trennen, führten nicht zum Ziel, da dieselben in diesen Lösungsmitteln zu leicht löslich sind. In kleiner Menge dagegen liess sich eine Reinigung durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol bewerkstelligen. Es konnten hierbei in kleinen Mengen zweierlei Krystalle erhalten werden, von denen die einen bei 80—83°, die anderen bei 67—69° schmolzen. Ein Versuch bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Natriumalkoholat bei einer Temperatur von 55° die Einwirkung auf ein Chloratom zu beschränken, schlug fehl, auch hierbei wurde ein Gemisch erhalten vom Schmelzpunkt 51—65°. Ein Versuch dagegen, bei erhöhter Temperatur die Reaction auf beide Chloratome zu Ende zu führen, hatte den gewünschten Erfolg. Ich erhitzte Trichlorparatoluchinolin mit der berechneten Menge Natrium, welches zuvor in wasserfreiem Alkohol gelöst war,

in einem Rohr erst 2 Stunden auf 100°, dann 4 Stunden auf 130°. Beim Erkalten krystallisirte ein Theil der Substanz in prächtigen, schönflächigen Prismen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, getrocknet und durch Waschen mit Wasser von Alkali und Kochsalz befreit. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmolzen dieselben glatt bei 70,5—71,5°. Die alkoholische Mutterlauge, welche noch eine grössere Menge desselben Körpers in Lösung enthielt, versetzte ich in einem Scheidetrichter mit dem 2—3fachen Volumen Aether, fügte so viel Wasser zu, dass Lösung des ausgeschiedenen Kochsalzes eintrat, und überliess dann die ätherische Schicht, nach Filtration durch ein trockenes Filter, der freiwilligen Verdunstung, wodurch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol eine weitere Menge desselben Körpers in schönen, langen Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse erwies, dass zwei Chloratome durch Oxaethyl ersetzt worden waren, unter Bildung von Monochlordioxaethylparatoluchinolin.

Analyse:

I. 0,1176 gr. über Schwefelsäure getrocknet gab $CO_2$ = 0,2719; $H_2O$ = 0,0659 gr.

II. 0,2014 gr. gab AgCl = 0,1073 gr.

| Berechnet für: $C_{14}H_{16}NO_2Cl$ | | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}$ = 168 | = 63,30 % | | 63,06 | — |
| $H_{16}$ = 16 | = 6,02 „ | | 6,22 | — |
| N = 14 | — | | — | — |
| $O_2$ = 32 | — | | — | — |
| Cl = 35,4 | = 13,34 „ | | — | 13,20 |
| 265,4 | | | | |

Verwendet man zu dieser Darstellung nicht vollkommen wasserfreien Alkohol, so erhält man an Stelle dieses Körpers Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren bei 225—230° schmelzen. Vermuthlich war dieser nicht völlig rein erhaltene Körper

## Monochlormonoxaethylparatolucarbostyril

$C_6H_3$. $\overset{p}{C}H_3$. N. $C_3$. OH. $OC_2H_5$. Cl.

wenigstens wurde derselbe Körper vom Schmelzpunkt 225—231° bei vierstündigem Erhitzen von Dichlorparatolucarbostyril mit in Alkohol gelöstem Natrium auf 140° erhalten.

Bemerkenswerth ist der Ersatz von zwei Chloratomen, da

Friedländer angiebt, bei gleicher Behandlung des Dichlorchinolins nur ein Chloratom durch Oxaethyl ersetzt zu haben.

Weiter beweist die gefundene Thatsache, dass die leichte Ersetzbarkeit von Chlor in gechlorten Chinolinen keineswegs beschränkt ist auf das α-Chloratom, ein Schluss, zu welchem auch Knorr[1]) geführt wurde, der die leichte Ersetzbarkeit von Chlor beim Kochen mit alkoholischem Kali im γ-Chlorchinaldin gefunden hatte.

---

# Derivate des Orthotoluchinolins.

Zu Derivaten des Orthotoluchinolins versuchte ich zunächst durch Behandeln von Malonorthotoluidsäure mit Fünffachchlorphosphor zu gelangen.

Ich übergoss 3 Gramm Malonorthotoluidsäure mit 30 Gramm getrocknetem Benzol und trug nach und nach 12 Gramm Fünffachchlorphosphor in kleinen Portionen ein. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde das Gemisch am Rückflusskühler erhitzt und, als keine Salzsäure mehr entwich, das Benzol abdestillirt. Den Rückstand versetzte ich mit viel Wasser, stumpfte nach Zersetzung des Phosphoroxychlorids die entstandenen Säuren zum grössten Theil mit verdünnter Natronlauge ab und destillirte schliesslich die noch schwach sauer reagirende Flüssigkeit im Dampfstrom. Im Kühlrohr setzten sich kleine Krystalle ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt glatt bei 132—133° schmolzen.

Entstanden war der Analyse zufolge

## Dichloracetorthotoluid.

$C_6H_4$. $\overset{o}{C}H_3$. NH. CO. $CCl_2H$.

Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, aus welchem es beim Erkalten in zarten, farblosen Nadeln krystallisirt, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimirt, auf dem Wasserbade erhitzt, in höchst feinen, federartigen Krystallen. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in Form compacter, weisser Nadeln. Auch in Aether

---

[1]) Knorr, Ber. 17, 2878.

und Ligroin ist der Körper löslich, in ersterem sehr leicht, in letzterem ungemein schwer. Aus Eisessig erhält man gleichfalls lange, schöne Nadeln. In kalter concentrirter Salzsäure ist das Dichloracettoluid nicht löslich. In verdünnter Natronlauge löst es sich bei längerem Stehen in der Kälte auf, ohne beim Uebersättigen mit Salzsäure sofort wieder auszufallen. Erwärmt man aber den Körper mit kohlensauren oder aetzenden Alkalien, so zersetzt er sich vollkommen unter Abscheidung eines braunen Oeles, während Isonitrilgeruch sich bemerkbar macht. Beim Glühen mit Aetzkalk entwickelt sich ein starker Geruch nach Indol.

Analyse:

I. 0,1808 gr. auf dem Wasserbad getrocknet gab $CO_2$ = 0,3320 gr.; $H_2O$ = 0,0670 gr.
II. 0,1994 gr. gaben $CO_2$ = 0,3461 gr.; $H_2O$ = 0,0768 gr.
III. 0,1928 gr. mit Kalk geglüht AgCl = 0,2557 gr.

| | Berechnet für: $C_9H_9NCl_2O$ | | Gefunden: I. | II | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 | = 49 59 % | 50,08 | 49,84 | — |
| $H_9$ | = 9 | = 4,13 „ | 4,12 | 4,27 | — |
| N | = 14 | — | — | — | — |
| $Cl_2$ | = 70,8 | = 32,51 „ | — | — | 32,82 |
| O | = 16 | — | — | — | — |
| | 217,8 | | | | |

Da das erwartete Trichlorchinolin auf diesem Wege nicht erhalten worden war, wurden Versuche angestellt von malonsaurem Orthotoluidin ausgehend zum Ziele zu gelangen. 5 Gramm dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden mit 50 Gramm Benzol übergossen und allmählich 25 Gramm Fünffachchlorphosphor in kleinen Portionen in der Kälte zugegeben. Nach eintägigem Stehen war noch viel Fünffachchlorphosphor ungelöst geblieben, beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat Lösung ein. Nach Beendigung der Salzsäureentwickelung wurde das Benzol abdestillirt, das rückständige Phosphoroxychlorid mit Wasser zersetzt, die freien Säuren zum grössten Theile mit Natronlauge abgesättigt und die noch schwach sauer reagirende Flüssigkeit mit Wasserdämpfen destillirt. Im Kühlrohr setzte sich Dichloracettoluid ab, die Hauptmenge desselben krystallisirte aus dem Destillat aus. In sehr geringer Menge enthielt letzteres Trichlororthotoluchinolin, und konnte ich die Anwesenheit dieses Körpers durch Behandeln der Gesammtmenge mit concentrirter Salzsäure in der Kälte mit Bestimmtheit nachweisen. Wurde nach eintägigem Stehen das

Filtrat der salzsauren Lösung mit Wasser verdünnt, so fiel ein Körper in weissen Flocken aus, welcher getrocknet beim Erhitzen auf dem Wasserbade den eigenthümlichen, für Trichlororthotoluchinolin characteristischen Geruch verbreitete, und stimmte auch der Schmelzpunkt mit dem des später beschriebenen, auf eine andere Weise erhaltenen Trichlororthotoluchinolins überein. Nach längerem Kochen hatte sich im Destillationskolben ein schwerer, weisslich gelber Niederschlag gebildet, welcher von viel Harz eingeschlossen wurde. Derselbe wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen durch Kochen mit Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, in Lösung gebracht. Da sich jedoch aus dem Alkohol nur eine verhältnissmässig geringe Menge wieder abschied, versetzte ich denselben erst zur Entfernung des mitgelösten Harzes mit einem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure. Die Flüssigkeit wurde hierdurch trübe und schied nach kurzer Zeit die Verunreinigung als dickes, dunkles Oel ab, von welchem abfiltrirt wurde. Das klare Filtrat, mit viel Wasser versetzt, gab einen starken Niederschlag, welcher, da beim Erwärmen mit Natronlauge noch immer Isonitrilgeruch bemerkbar war, zur Zerstörung des Dichloracettoluids längere Zeit mit kohlensaurem Natron gekocht wurde. Das Filtrat übersättigte ich schwach mit Salzsäure, es entstand ein hellgelblichbrauner Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei kleine mikroskopische Nädelchen erhalten wurden, welche bei 245—246° unter Bräunung schmolzen.

Die Analyse erwies, dass ein

## Oxydichlortoluchinolin

$$C_6H_3.\ \overset{0}{C}H_3.\ N.\ Cl_2.\ (\overset{7}{O}H)$$

entstanden war.

Analyse:

I. 0,1452 gr. bei 100° getrocknet gaben $CO_2 = 0{,}2794$ gr.; $H_2O = 0{,}0456$ gr.
II. 0,1550 gr. gaben nach dem Glühen mit Kalk $AgCl = 0{,}1955$ gr.

| | Berechnet für: $C_{10}H_7NCl_2O$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 52,68 % | 52,48 | — |
| $H_7$ | = 7 | = 3,07 „ | 3,48 | — |
| N | = 14 | — | — | — |
| $Cl_2$ | = 70,8 | = 31,09 „ | — | 31,22 |
| O | = 16 | — | — | — |
| | 227,8 | | | |

Als beste Methode zur Darstellung dieses Körpers empfiehlt sich, 5 Gramm malonsaures Orthotoluidin mit 50 Gramm Benzol übergossen, nach Eintragen von 25 Gramm Fünffachchlorphosphor in kleinen Portionen und längerem Stehen in der Kälte am Rückflusskühler zu erhitzen und, nachdem die Salzsäureentwickelung beendet ist, das Benzol abzudestilliren. Den Rückstand zersetzt man mit einer grösseren Menge kalten Wassers, fügt hierauf verdünnte Natronlauge zu, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist und kocht den allmählich sich ausscheidenden gelbbraun gefärbten Rückstand so lange mit grösseren Mengen schwach salzsäurehaltigen Wassers aus, als aus dem Filtrat noch Dichloracettoluid auskrystallisirt. Den gelb gefärbten Rückstand kocht man einige Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wodurch zurückgehaltenes Dichloracettoluid zerstört wird, während Oxydichlororthotoluchinolin leicht in Lösung geht. Das Filtrat übersättigt man schwach mit Salzsäure, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt denselben nach dem Trocknen zweimal aus Eisessig um. Das Oxydichlororthotoluchinolin scheidet sich in Form kleiner, weisser Nädelchen aus, welche sich am Licht leicht braunroth färben.

Erhalten wurden auf diese Weise aus 35 Gramm malonsaurem Orthotoluidin, in 7 Portionen verarbeitet, 8 Gramm des Rohproducts; nach dem Umkrystallisiren blieben 5,2 Gramm reines Oxydichlororthotoluchinolin zurück, 30 % der angewandten Malonsäure. Als Nebenproduct wurden erhalten 9 Gramm Dichloracetorthotoluid.

Das Oxydichlororthotoluchinolin ist in Wasser unlöslich, löst sich etwas in Alkohol, leichter in kochendem, aus welchem es in Form weisser, microscopischer Nädelchen erhalten wird. Aus Eisessig krystallisirt es in längeren, compacteren Nadeln, welche bei 245° schmelzen. Es löst sich ferner in concentrirter Salzsäure, fällt aber nach dem Verdünnen mit Wasser nur unvollständig wieder aus, da es in verdünnter Salzsäure nicht unlöslich ist. Es löst sich in kohlensauren Alkalien und fällt daraus beim Neutralisiren mit Salzsäure wieder aus. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht, schon in der Kälte. Das Natronsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen krystallisirt ab.

Die Bildung des Oxydichlororthotoluchinolins aus malonsaurem Toluidin erfolgt gemäss der Gleichung:

$$C_7H_9N + C_3H_4O_4 + 4PCl_5 = C_{10}H_7NCl_2O + 3POCl_3 + 6HCl + PCl_3.$$

Bemerkenswerth ist, dass bei gleicher Menge 5 Mol. Fünffachchlorphosphor und gleicher Behandlungsweise aus Paratoluidin ein Trichlortoluchinolin entsteht, während aus Orthotoluidin in grösserer Menge nur ein Oxydichlortoluchinolin erhalten wird.

Die Stellung des Hydroxyls blieb fraglich. Es konnte dasselbe sich in α- oder γ-Stellung befinden. Konnte aus dem Oxydichlororthotoluchinolin durch Behandlung mit Salzsäure analog der Darstellung des Carbostyrils ein weiteres Chloratom durch Hydroxyl ersetzt werden, so lag γ-Oxydichlororthotoluchinolin vor, im anderen Falle war der erhaltene Körper das Dichlororthotolucarbostyril.

Das Experiment bewies, dass das Hydroxyl sich in γ-Stellung befand.

## Gamma-Oxychlororthotolucarbostyril.

$C_6H_3$. $\overset{o}{C}H_3$. N. $C_3(\overset{\alpha}{O}H)$. Cl. $(\overset{\gamma}{O}H)$.

Erhitzt man den bei 245° schmelzenden γ-Oxykörper mit der zwanzigfachen Menge verdünnter Salzsäure 5 Stunden lang auf 160°, so erhält man nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig γ-Oxychlororthotolucarbostyril in grossen Blättchen, welche bei 276—277° schmelzen.

Analyse:

I. 0,1814 gr. bei 100° getrocknet gaben $CO_2$ = 0,3808 gr.; $H_2O$ = 0,0610 gr.
II. 0,2218 gr. gaben N = 12,4 ccm. bei 14,5° und 756,6 Bar.
III. 0,2586 gr. gaben nach dem Glühen mit Kalk AgCl = 0,1778 gr.

| | Berechnet für: $C_{10}H_8NClO_2$ | | Gefunden: I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 57,30 % | 57,25 | — | — |
| $H_8$ | = 8 | = 3,82 „ | 3,73 | — | — |
| N | 14 | 6,68 „ | — | 6,53 | — |
| Cl | = 35,4 | = 16,91 „ | — | — | 17,04 |
| $O_2$ | = 32 | — | — | — | — |
| | 209,4 | | | | |

Das γ-Oxychlororthotolucarbostyril ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem, löst sich leicht beim Kochen in Eisessig, aus welchem es in Form grosser, glänzender Blätter erhalten wird.

Es besitzt basische und saure Eigenschaften, löst sich leicht in concentrirten Säuren, ebenso beim Kochen in verdünnter Salzsäure, aus welcher es in Form feiner Nädelchen krystallisirt. In Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak ist es leicht löslich. Seine Lösung in kohlensaurem Natron wird beim Neutralisiren durch Salzsäure gefällt.

## Trichlororthotoluchinolin.

$C_6H_3$. $\overset{o}{C}H_3$. N. $C_3$. $Cl_3$.

Feuchtet man γ-Oxydichlororthotoluchinolin mit Phosphoroxychlorid an und erhitzt das Gemisch, nach Zufügen der berechneten Menge Fünffachchlorphosphor, im geschlossenen Rohr anderthalb Stunden auf 125°, so geht die Reaction leicht und vollständig von statten. Nach dem Erkalten findet man den Inhalt des Rohrs zu schönen, farblosen, langen Nadeln erstarrt. Man trägt denselben unter guter Kühlung in kaltes Wasser ein und krystallisirt die abgeschiedene, feste Masse nach dem Trocknen aus Alkohol um, wobei das Trichlororthotoluchinolin in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten wird, welche bei 111—112,5° schmelzen.

Analyse:

I. 0,1938 gr. über Schwefelsäure getrocknet gaben $CO_2$ = 0,3452 gr.; $H_2O$ = 0,0450 gr.

II. 0,2146 gr. mit Kalk geglüht AgCl = 0,3749.

| | Berechnet für: $C_{10}H_6NCl_3$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ = | 120 | = 48,78 % | 48,57 | — |
| $H_6$ = | 6 | = 2,44 „ | 2,58 | — |
| N = | 14 | — | — | — |
| $Cl_3$ = | 106,2 | = 43,16 „ | — | 43,28 |
| | 246,2 | | | |

Das Trichlororthotoluchinolin ist unlöslich in Wasser, verflüchtet sich aber sehr leicht mit Wasserdämpfen, wobei es denselben einen süsslichen, aromatischen, an Chinolin erinnernden Geruch ertheilt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fast geruchlos. Es löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in langen Nadeln; auf Zusatz von Wasser fällt es aus diesen Lösungen wieder aus. Auch ist es sehr leicht löslich in concentrirter Salzsäure, aus welcher es gleichfalls beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt.

## Dichlororthotolucarbostyril.

$C_6H_3$. $\overset{o}{C}H_3$. N. $C_3$. $Cl_2$. $(\overset{\alpha}{O}H)$.

Erhitzt man Trichlororthotoluchinolin mit verdünnter Salzsäure im Rohr 5 Stunden lang auf 180°, so wird dasselbe, in Dichlororthotolucarbostyril übergeführt, welches sich, aus Eisessig umkrystallisirt, in kurzen, dicken Nadeln ausscheidet. Dieselben

waren schwach braun gefärbt; ich löste sie zur Reinigung in Alkohol, welchem wenige Tropfen concentrirter Kalilauge zugegeben wurden, kochte die Lösung kurze Zeit mit Thierkohle, bis das Filtrat farblos erschien und säuerte mit Salzsäure schwach an, wobei das Carbostyril in schneeweissen Flocken ausfiel. Dieselben wurden aus Eisessig umkrystallisirt, wobei kleine, schneeweisse Nadeln erhalten wurden, welche glatt bei 287—288° schmolzen.

Das Dichlororthotolucarbostyril sublimirt bei starkem Erhitzen in Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich selbst in kochendem Alkohol. Sehr leicht löst es sich in alkoholischer Kalilauge; verdünnte wässrige Kalilauge löst es nach längerem Kochen. Beim Uebersättigen mit Salzsäure fällt das Carbostyril wieder aus. Kohlensäure fällt das Carbostyril aus der Lösung des Kalisalzes; beim Kochen mit kohlensauren Alkalien tritt Lösung ein, beim Erkalten aber scheidet sich das Carbostyril wieder in Nädelchen ab. Von concentrirter Salzsäure wird es bei längerem Kochen gelöst.

Von dem ihm isomeren γ-Oxydichlororthotoluchinolin unterscheidet sich das Dichlororthotolucarbostyril durch seinen höheren Schmelzpunkt, sowie geringere Löslichkeit in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Während sich die γ-Verbindung kohlensauren Alkalien gegenüber wie eine Säure verhält, löst sich das Carbostyril zwar auch in Alkalien, wird aber aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Analyse:

I. 0,1578 gr. bei 125° getrocknet gaben $CO_2$ 0,3048 gr.; $H_2O$ = 0,0454 gr.
II. 0,2038 gr. gaben nach dem Glühen mit Kalk AgCl = 0,2570.

| | Berechnet für: $C_{10}H_7NCl_2O$ | | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{10}$ | = 120 | = 52,68 % | 52,67 | — |
| $H_7$ | = 7 | = 3,07 „ | 3,19 | — |
| N | = 14 | — | — | — |
| $Cl_2$ | = 70,8 | = 31,09 „ | — | 31,24 |
| O | = 16 | — | — | — |
| | 227,8 | | | |

# Derivate des Metatolu(anatolu?)chinolins.

Die geringe mir zu Gebote stehende Menge Metatoluidin, sowie Schwierigkeiten, welche die Reinigung der nur in kleinen Mengen erhaltenen Chinolinderivate bereitete, sind die Veranlassung geworden, dass meine Untersuchungen über diese bisher sehr unvollständig geblieben sind. Nachfolgend sollen die gewonnenen Resultate mitgetheilt werden.

## Trichlormetatoluchinolin.

$$C_6H_3.\ \overset{m}{C}H_3.\ N.\ C_3.\ Cl_3.$$

Lässt man gleiche Theile Malonsäure und Metatoluidin bei geringer Wärme in Aether auf einander einwirken, so geht die Bildung von malonsaurem Metatoluidin leicht vor sich. Nach dem Verdunsten des Aethers trocknet man das erhaltene Salz über Schwefelsäure.

Ich übergoss 5 Gramm malonsaures Metatoluidin mit 50 Gramm trocknem Benzol und fügte in der schon mehrfach beschriebenen Weise 25 Gramm Fünffachchlorphosphor zu. Auffallend war hierbei, dass nach dem Eintragen von 15 Gramm desselben völlige Lösung des Salzes eingetreten war, bei weiterem Zusatz von Fünffachchlorphosphor schied sich aber ein citronengelber, krystallisirter Körper ab, dessen Menge stetig zunahm, im Verhältniss zum zugesetzten Fünffachchlorphosphor. Als zur Beendung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat langsam Lösung unter starker Braunfärbung ein. Das Benzol wurde abdestillirt, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, entstandene Säuren mittelst Natronlauge zum grössten Theile abgesättigt und die schwach saure Lösung im Dampfstrom destillirt. Im Kühlrohr, wie in der Vorlage setzten sich Krystalle ab, dieselben wurden abfiltrirt, getrocknet und mit concentrirter Salzsäure übergossen. Nach eintägigem Stehen filtrirte ich die salzsaure Lösung von ungelöst gebliebenem Dichloracettoluid ab und versetzte das Filtrat mit einer grösseren Menge Wasser. Der erhaltene Niederschlag wurde getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei schneeweisse Nadeln gewonnen wurden, welche bei gewöhnlicher Temperatur, stärker bei schwachem Erwärmen einen ausserordentlich starken, an Chinolin entfernt erinnernden Geruch verbreiteten. Leider ist es mir nicht gelungen, den Körper rein zu erhalten. Selbst

nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt er innerhalb ziemlich weiter Grenzen, beobachtet wurden 90—120°, obschon derselbe, wie ein Erwärmen mit Natronlauge lehrte, völlig frei von Dichloracettoluid war. Nach weiterem Umkrystallisiren aus mässig concentrirter Essigsäure konnten in sehr kleiner Menge zwei Körper isolirt werden, von denen der leichter lösliche noch unter 100° schmilzt, ein anderer, welcher anfangs als Oel ungelöst bleibt, später fest wird, erst bei 130° schmilzt. Beide verbreiteten bei schwachem Erwärmen den Geruch von Chlorchinolin.

Bei der kleinen Menge, welche mir zu Gebote stand, musste auf eine weitere Reinigung des Productes leider verzichtet werden. Die bei 95—120° schmelzenden Krystalle, der Elementaranalyse unterworfen, lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Resultate:

0,1126 gr. der Substanz lieferten

$CO_2$ 0,2124; C 51,44 %

$H_2O$ — 0,0334; H — 3,29 „

Diese Resultate machen es nicht unwahrscheinlich, dass dem Trichlorchinolin Dichlorchinolin [1]) beigemengt war. Es verlangt

| Trichlortoluchinolin | Dichlortoluchinolin |
|---|---|
| C 48,78 % | C 56,65 % |
| H = 2,44 „ | H = 3,31 „ |

## Dichlormetatolucarbostyril.

$C_6H_3.\ \overset{m}{C}H_3.\ N.\ C_3.\ Cl_2.\ \overset{\alpha}{(OH)}.$

In der Hoffnung leichter ein reines Product zu erhalten beim Ueberführen des unreinen Trichlormetatoluchinolins in das schwer lösliche Carbostyril, erhitzte ich ersteres mit Essigsäure (5 Theile Eisessig, 1 Theil Wasser) 5 Stunden lang auf 140°; die Ueberführung in das Carbostyril geht bei Anwendung von Essigsäure bei niederer Temperatur vor sich, als bei Salzsäure.

Das erhaltene Product wurde aus Essigsäure von obiger Concentration, schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt, wobei kleine, stark glänzende Nadeln erhalten wurden, welche bei 281—284°, nachdem sie bereits vorher zusammengesintert waren, unter Braunfärbung schmolzen. Die geringe Menge derselben gestattete leider eine Analyse nicht, doch verhält sich der Körper kohlensauren und

[1]) Vergl. Rügheimer, Ber. 17, 738.

aetzenden Alkalien gegenüber genau so, wie die von mir früher beschriebenen, zweifach gechlorten Carbostyrile.

Es löst sich in kleiner Menge beim Erhitzen in kohlensaurem Natron. Beim Erkalten fallen zarte Nädelchen aus, die unter dem Microscop zu kleinen Büscheln vereinigt erscheinen. Kocht man kleine Mengen des Körpers mit verdünnter Natronlauge, so geht derselbe in Lösung. Aus dieser fällt Kohlensäure, ebenso Salzsäure den Körper wieder aus. Auch in heisser Salzsäure ist derselbe löslich.

Schliesslich mögen noch die Eigenschaften des als Nebenproduct erhaltenen

## Dichloracetmetatoluid

$C_6H_4.\ \overset{m}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CCl_2H.$

Erwähnung finden. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in feinen, weissen, seidenglänzenden Blättchen, welche bei 98—100° schmelzen und auf dem Wasserbade erhitzt leicht sublimiren. In kalter concentrirter Salzsäure ist dasselbe unlöslich, mit kohlensauren oder aetzenden Alkalien erwärmt findet Zersetzung unter Auftreten eines starken Isonitrilgeruchs statt.

Analyse:

0,1902 gr. über Schwefelsäure getrocknet gaben $CO_2$ 0,3470; $H_2O$ 0,0712.

| | Berechnet für: $C_9H_9NCl_2O$ | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 | = 49,59 % | 49,75 |
| $H_9$ | = 9 | = 4,13 „ | 4,16 |
| N | = 14 | — | — |
| $Cl_2$ | = 70,8 | — | — |
| O | = 16 | — | — |
| | 217,8 | | |

Zum Schluss sei es mir gestattet, die gewonnenen Resultate nochmals kurz zusammenzufassen.

Durch Erhitzen von Malonsäure mit den drei isomeren Toluidinen wurden die isomeren Toluidsäuren erhalten, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4.\ CH_3.\ NH_2 + COOH.\ CH_2.\ COOH = C_6H_4.\ CH_3.\ NH.\ CO.\ CH_2.\ COOH + H_2O.$$

Wird Malonparatoluidsäure oder das malonsaure Paratoluidin mit Fünffachchlorphosphor behandelt, so erhält man Trichlorparatoluchinolin. Die Bildung dieses Körpers lässt keinen Zweifel zu, dass zwei der drei vorhandenen Chloratome sich im Pyridinradical in α- und γ-Stellung befinden.

Die Annahme erscheint naheliegend, dass sich auch das dritte Chloratom im Pyridinradical befindet; denn, berücksichtigt man den Umstand, wie leicht Halogene in das zweiwerthige Methylen der Malonsäure substituirend eintreten, beachtet man ferner, dass stets gleichzeitig mit der Bildung des dreifach gechlorten Toluchinolins Dichloracetparatoluid erhalten wird, ein Körper, dessen Entstehung nur in der Weise erklärt werden kann, dass die intermediär gebildete Malondichlorparatoluidsäure

$$C_6H_4.\ \overset{p}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CCl_2.\ COOH$$

Kohlensäure abspaltet, so gewinnt die Hypothese, dass der Bildung des Trichlortoluchinolins die einer Monochlormalontoluidsäure

$$C_6H_4.\ \overset{p}{C}H_3.\ NH.\ CO.\ CClH.\ COOH$$

vorausgeht, einige Wahrscheinlichkeit, so dass demnach das Trichlorparatoluchinolin als α-, β-, γ-Trichlorparatoluchinolin anzusprechen ist.

Befindet sich im Trichlortoluchinolin ein Chloratom in α-Stellung, so musste dasselbe eines leichten Austausches gegen Hydroxyl befähigt sein, analog der von Friedländer[1]) ausgeführten Umwandlung von α-Chlorchinolin in Carbostyril. In der That wurde die leichte Ersetzbarkeit eines Chloratoms beim Erhitzen mit Salzsäure gefunden, wobei ein Dichlorparatolucarbostyril enstand.

Auch ist die Reactionsfähigkeit der Chloratome im dreifach gechlorten Chinolinderivat grösser, als man bisher bei den im Pyridinradical zweifach gechlorten Chinolinen beobachtet hat. Während Friedländer[2]) durch Kochen von Dichlorchinolinen mit alkoholischem Kali durch Ersatz nur eines Chloratomes zu einem α-Oxaethylchlorchinolin gelangte, war dem aus Trichlortoluchinolin durch Erwärmen mit Natriumalkoholat auf 50° erhaltenen Monoxaethyldichlorchinolin bereits Dioxaethylmonochlorchinolin beigemengt; wurde die Reaction bei 130° ausgeführt, so entstand letzteres sogar allein.

---

[1]) Friedländer, Ber. 15, 335.

[2]) Derselbe, Ber. 15, 2684.

Das Dichlorparatolucarbostyril liefert in schwefelsaurer Lösung, mit salpetriger Säure behandelt, ein Dinitrodichlorparatolucarbostyril, welches zweifelsohne im Benzolradical nitrirt ist, da alle Wasserstoffatome des Pyridinradicals durch Chlor und Hydroxyl vertreten sind.

In der Orthoreihe erhält man durch analog ausgeführte Condensation der Hauptmenge noch neben Dichloracetorthotoluid ein Oxydichlororthotoluchinolin, in geringerer Menge Trichlororthotoluchinolin.

Berücksichtigt man die Bildung von Dichloracetorthotoluid, so wie die oben erwähnte Hypothese, so wird man auch hier ein Chloratom in β-Stellung annehmen. Es wäre dann der entstandene Körper aufzufassen entweder α-Oxy-β-γ-dichlororthotoluchinolin oder als γ-Oxy-α-β-dichlororthotoluchinolin, ersterer Körper wäre ein zweifach gechlortes Carbostyril, der letztere würde ein leicht reagirendes Chloratom in α-Stellung enthalten, welches durch Erhitzen mit Salzsäure durch Hydroxyl substituirt werden könnte (Carbostyrilbildung). Das Verhalten dieses Körpers einerseits gegen kohlensaure Salze, andererseits die Ueberführbarkeit desselben in ein gechlortes Dioxytoluchinolin (Carbostyrilbildung) beweisen, dass ein γ-Oxydichlororthotoluchinolin das Hauptproduct obiger Reaction ist. Die Bildung dieses Körpers und nicht eines dreifach gechlorten Chinolins beim Behandeln von malonsaurem Orthotoluidin mit Fünffachchlorphosphor ist wohl darauf zurückzuführen, dass der Austausch des γ-Hydroxyls gegen Chlor erst bei höherer Temperatur stattfindet, als bei einem analog constituirten Körper der Parareihe. Der Annahme, dass auch in der Parareihe intermediär ein γ-Oxyparamethylchinolin gebildet wird, kann eine Berechtigung [1]) nicht abgesprochen werden. In der That wurde durch Behandlung des γ-Oxydichlororthotoluchinolins mit Fünffachchlorphosphor und Phosphoroxychlorid ein Trichlororthotoluchinolin erhalten, welches seinerseits beim Erhitzen mit Salzsäure leicht in ein βγ-Dichlororthotolucarbostyril übergeführt werden konnte, welches sich, wie zu erwarten war, als isomer, nicht identisch obigem γ-Oxydichlororthotoluchinolin erwies.

[1]) In kleiner Menge wurde auch in der Parareihe in dem nach der Destillation mit Wasserdämpfen verbleibenden Rückstand ein in kohlensaurem Natron leicht löslicher Körper gefunden, der bei 268—269° schmilzt und das γ-Oxydichlorparatoluchinolin sein dürfte.

In der Metareihe verläuft die mehrfach besprochene Reaction wohl im Grossen und Ganzen den in der Parareihe gemachten Beobachtungen analog.

Allerdings scheint dem gebildeten Trichlormetatoluchinolin ein Dichlortoluchinolin beigemengt zu sein. Indessen sind die Untersuchungen bisher mit viel zu geringen Mengen Materials ausgeführt worden, als dass sie mit einiger Vollständigkeit Licht auf die Reaction werfen könnten.

---

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privat-Docenten Dr. Rügheimer im Laboratorium des neuen chemischen Instituts zu Kiel während des Sommersemesters 1884, des Winter-Semesters 1884/85 und eines Theils des Sommersemesters 1885 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle genanntem Herrn sowohl für die gütige Ueberlassung dieses Theils seiner Arbeit, als auch für die mir stets bereitwilligst ertheilte, freundliche Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir Herrn Professor Dr. Ladenburg für das mir während meines Aufenthaltes am Kieler Laboratorium erwiesene Wohlwollen, sowie für das Interesse, mit welchem derselbe dem Fortgange dieser Arbeit gefolgt ist, verbindlichen Dank zu sagen.